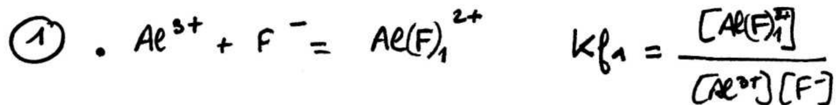
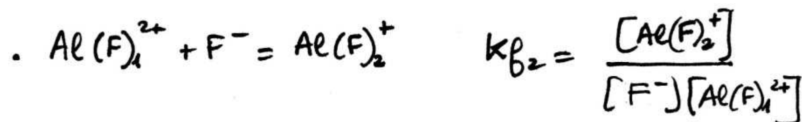
# CHIMIE : Equilibres de complexation

## EXERCICE 1 : Complexes ion aluminium (III) - ion fluorure

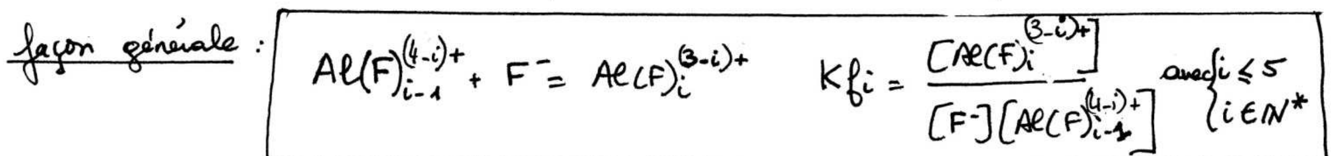


① • $Al^{3+} + F^- = Al(F)_1^{2+}$ $\quad Kf_1 = \dfrac{[Al(F)_1^{2+}]}{[Al^{3+}][F^-]}$



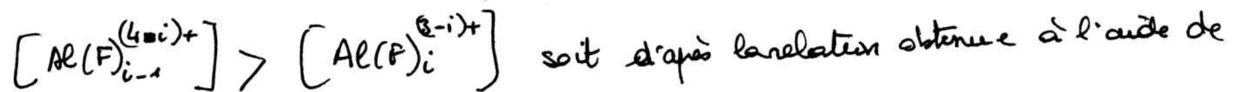
• $Al(F)_1^{2+} + F^- = Al(F)_2^{+}$ $\quad Kf_2 = \dfrac{[Al(F)_2^{+}]}{[F^-][Al(F)_1^{2+}]}$

• L'indice de coordination de ces complexes variant de 1 à 5 on peut écrire de façon générale :



$$Al(F)_{i-1}^{(4-i)+} + F^- = Al(F)_i^{(3-i)+} \qquad Kf_i = \frac{[Al(F)_i^{(3-i)+}]}{[F^-][Al(F)_{i-1}^{(4-i)+}]} \quad \text{avec } i \leq 5,\ i \in \mathbb{N}^*$$

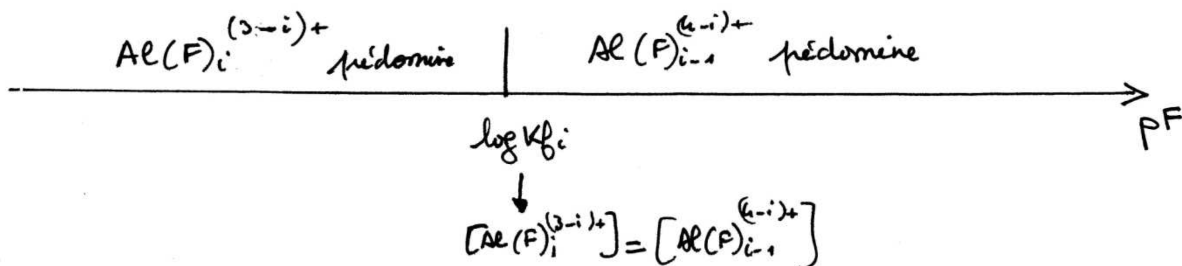
• Le complexe $Al(F)_{i-1}^{(4-i)+}$ prédomine sur le complexe $Al(F)_i^{(3-i)+}$ si :



$[Al(F)_{i-1}^{(4-i)+}] > [Al(F)_i^{(3-i)+}]$ soit d'après la relation obtenue à l'aide de

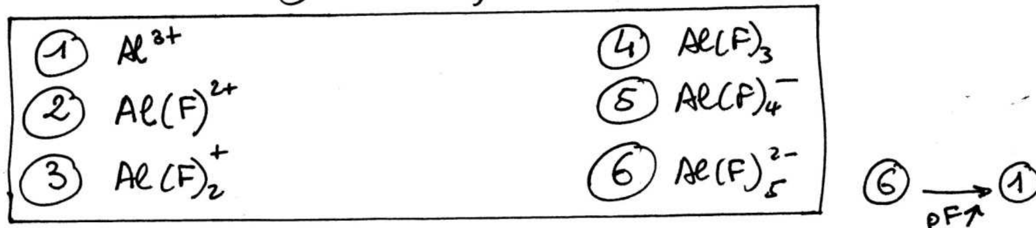
$Kf_i$ : $pF = -\log[F^-] = \log Kf_i + \log \dfrac{[Al(F)_{i-1}^{(4-i)+}]}{[Al(F)_i^{(3-i)+}]}$ si $pF > \log Kf_i$.

• On obtient ainsi le diagramme de prédominance suivant :





• Si pF augmente alors $[F^-]$ diminue et les complexes prédominant possèdent de moins en moins de ligand ($i \downarrow$). On attribue alors chacune des courbes :





⑥ $\xrightarrow{pF \nearrow}$ ①

VISIT…

LANZAROTE

Caliente.COM

② A l'intersection de chacune des courbes successives (①-② ; ②-③ ....) il y a égalité des pourcentages des espèces considérées soit $[Al(F)_i^{(3-i)+}] = [Al(F)_{i-1}^{(4-i)+}]$ d'où $pF = \log Kf_i$.

①-② : $\log Kf_1 = 6{,}0$ soit $Kf_1 = 10^6$

②-③ : $\log Kf_2 = 5{,}2$ soit $Kf_2 = 1{,}6.10^5$

③-④ : $\log Kf_3 = 3{,}8$ soit $Kf_3 = 6{,}3.10^3$

④-⑤ : $\log Kf_4 = 2{,}8$ soit $Kf_4 = 6{,}3.10^2$

⑤-⑥ : $\log Kf_5 = 1{,}4$ soit $Kf_5 = 25$

↑ voir courbe (en fin de correction)

- $Al^{3+} + 5F^- = Al(F)_5^{2-}$ $\qquad \beta_5 = \dfrac{[Al(F)_5^{2-}]}{[Al^{3+}] \cdot [F^-]^5}$ avec $\boxed{\beta_5 = Kf_1 Kf_2 Kf_3 Kf_4 Kf_5}$

AN $\boxed{\beta_5 = 1{,}6 \times 10^{19}}$

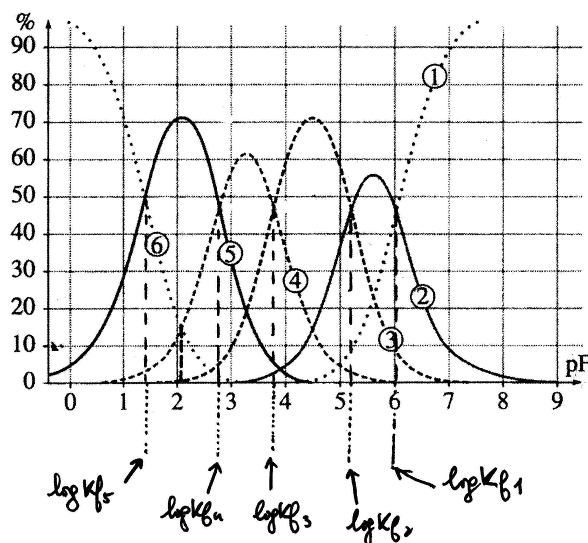
---

③ A l'intersection des courbes ④ et ⑥ : $[Al(F)_3] = [Al(F)_5^{2-}]$ et on lit $pF = 2{,}1$

- $Kf_5 \times Kf_4 = \dfrac{[Al(F)_5^{2-}]}{[F^-]^2 [Al(F)_3]}$ d'où pour $[Al(F)_3] = [Al(F)_5^{2-}]$ il vient $\boxed{pF = \dfrac{\log Kf_5 + \log Kf_4}{2}}$

AN $pF = 2{,}1$ et on retrouve le résultat obtenu graphiquement.

---



# EXERCICE 2 : Complexe coloré

1) Pour le couple AL/L (A = $Fe^{3+}$ , L = $SCN^-$ ou $F^-$), la constante de dissociation $K_d$ est associée à l'équilibre

AL = A + L $\quad K_d = \frac{[A].[L]}{[AL]}$ $\qquad$ soit $\quad pK_d = -\log(K_d) = pL - \log\left(\frac{[A]}{[AL]}\right)$ $\qquad pL = pK_d + \log\left(\frac{[A]}{[AL]}\right)$

Si pL > $pK_d$ : [A] > [AL] domaine de prédominance du cation $Fe^{3+}$
Si pL < $pK_d$ : [AL] > [A] domaine de prédominance du complexe $[FeSCN]^{2+}$ (cas a) ou $[FeF]^{2+}$ (cas b)




---

2) <u>Espèces en présences</u> : **$Fe^{3+}$ ; $SCN^-$ ; $F^-$ ; eau.**

a) Réactions susceptibles de modifier les concentrations des espèces en présence :

<u>*Formation des complexes*</u> : **$R_a$ : $Fe^{3+} + SCN^- = [FeSCN]^{2+}$** $\qquad K_a^0 = K_{fa} = \frac{1}{K_{da}} = 10^2$

**$R_b$ : $Fe^{3+} + F^- = [FeF]^{2+}$** $\qquad K_b^0 = K_{fb} = \frac{1}{K_{db}} = 10^5$

<u>*Réaction acido-basique*</u> : **$R_B$ : $F^- + H_2O = HF + OH^-$** $\qquad K_B^0 = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-10,8}$

$K_b^0 = 10^3.K_a^0 = 10^{15,8}.K_B$ : **La réaction prédominante est $R_b$, formation du complexe $[FeF]^{2+}$**

-----------------------------------------------------------------

b) *A l'équilibre, c'est la réaction prédominante (ou prépondérante) qui impose la concentration des espèces majoritaires.*

| $R_b$ | $Fe^{3+}$ + | $F^-$ = | $[FeF]^{2+}$ |
|---|---|---|---|
| Etat initial | $2.10^{-3}$ | $2.10^{-2}$ | 0 |
| Etat final | $2.10^{-3} - \xi_f$ | $2.10^{-2} - \xi_f$ | $\xi_f$ |

(mol)

. Comme $K_b^0 = K_{fb} = \frac{1}{K_{db}} = 10^5 > 10^3$, la réaction <u>est totale</u> et $\xi_f = \xi_{max} = 2.10^{-3}$ mol.
$Fe^{3+}$ est le réactif limitant soit $[Fe^{3+}] \sim 0$ mol.L-1

D'où les concentrations en espèces majoritaires à l'équilibre (V = 1 L) :

**$[F^-]$ = 1,8.$10^{-2}$ mol.$L^{-1}$ $\qquad$ $[[FeF]^{2+}]$ = 2.$10^{-3}$ mol.$L^{-1}$ $\qquad$ $[SCN^-]$ = $10^{-2}$ mol.$L^{-1}$**

-----------------------------------------------------------------

c) $[Fe^{3+}] = K_{db}.\frac{[[FeF]^{2+}]}{[F^-]} = 1,1.10^{-6}\ mol.L^{-1}$ ($Fe^{3+}$ est bien présent en quantité négligeable devant les espèces majoritaires)

La concentration en complexe $[FeSCN]^{2+}$ est donnée par $K_{da}$ : $\left[[FeSCN]^{2+}\right] = \dfrac{\left[Fe^{3+}\right].\left[SCN^-\right]}{K_{da}} = 1{,}1.10^{-6}\ mol.L^{-1}$

(on vérifie bien que l'avancement de $R_a$ est négligeable devant celui de $R_b$)

**Par conséquent $\left[[FeSCN]^{2+}\right] < 10^{-5}\ mol.L^{-1}$ et la couleur rouge du complexe n'est pas perceptible : la solution est incolore.**

---

3) On ajoute un monoacide fort (soit des ions $H_3O^+$ et un cation $A^-$, $NO_3^-$ par exemple).

a) Les ions $H_3O^+$ ajoutés réagissent avec les ions $F^-$ $\left(R_3 : H_3O^+ + F^- = HF + H_2O \quad K^0 = \dfrac{1}{K_A} = 10^{3,2}\right)$ et éventuellement avec $[FeF]^{2+}$ $\left(R_4 : H_3O^+ + [F_eF]^{2+} = HF + Fe^{3+} + H_2O \quad K'^0 = \dfrac{K_{db}}{K_A} = 10^{-1,8}\right)$.

La réaction prépondérante, tant qu'il restera des ions $F^-$ en quantité non négligeable en solution, est $R_3$. La concentration en ions $F^-$ diminue, pF augmente et la concentration en ions $Fe^{3+}$ augmente (diagramme de prédominance tracé en 1). L'avancement de $R_a$ et par conséquent la concentration en complexe $[FeSCN]^{2+}$ va augmenter : la coloration rouge sera perceptible lorsque cette concentration atteindra la valeur de $10^{-5}$ mol.L$^{-1}$.

-----------------------------------------------------------------

b) Lorsque la coloration rouge apparaît, l'avancement volumique de $R_a$ est égal à $10^{-5}$ mol.L$^{-1}$ :
**$[SCN^-] = 10^{-2} - 10^{-5} \approx 10^{-2}$ mol.L$^{-1}$ n'a pas sensiblement varié.**

-----------------------------------------------------------------

c1) *Conservation du fer(III)* : dans la solution le fer se trouve sous forme de complexes $[FeF]^{2+}$, $[FeSCN]^{2+}$ et à l'état "libre" : **$[[FeF]^{2+}] + [[FeSCN]^{2+}] + [Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_o = 2.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$ (E1)**
*Conservation du fluor* : dans la solution le fluor se trouve sous forme de complexes $[FeF]^{2+}$, d'acide HF et de base $F^-$ : **$[[FeF]^{2+}] + [HF] + [F^-] = [F^-]_o = 2.10^{-2}$ mol.L$^{-1}$ (E2)**

-----------------------------------------------------------------

c2) *A l'apparition de la coloration rouge* : $[[FeSCN]^{2+}] = 10^{-5}$ mol.L$^{-1}$ et $[SCN^-] = 10^{-2}$ mol.L$^{-1}$ (d'après b)

$K_{da}$ permet d'accéder à $[Fe^{3+}]$ : $\left[Fe^{3+}\right] = K_{da}\dfrac{\left[[FeSCN]^{2+}\right]}{\left[SCN^-\right]} = 10^{-5}\ mol.L^{-1}$

$[[FeF]^{2+}]$ est déterminé par (E1) : **$[[FeF]^{2+}] = [Fe^{3+}]_o - [[FeSCN]^{2+}] - [Fe^{3+}] = 1{,}98.10^{-3}$ mol.L$^{-1}$**

$K_{db}$ permet d'accéder à $[F^-]$ : $\boxed{\left[F^-\right] = K_{db}.\dfrac{\left[FeF\right]^{2+}}{\left[Fe^{3+}\right]} = 1{,}98.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$

[HF] est déduit de (E2) : **$[HF] = [F^-]_o - [[FeF]^{2+}] - [F^-] = 1{,}6.10^{-2}$ mol.L$^{-1}$**

-----------------------------------------------------------------

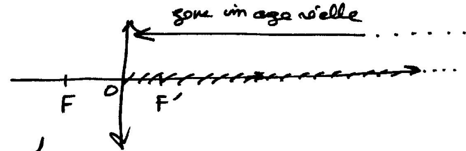
c3) On connaît la concentration en acide HF et en base conjuguée $F^-$ dans la solution. Le pH est donné par la constante d'acidité : $[\boldsymbol{H_3O^+}] = \boldsymbol{K_A}.\dfrac{[\boldsymbol{HF}]}{[\boldsymbol{F^-}]}$ **d'où** $\boldsymbol{pH} = -\log([\boldsymbol{H_3O^+}])$ **= 2,3.**

## EXERCICE 1 : Mesure d'un indice de réfraction par déplacement d'image

1). On note A l'intersection du plan objet avec l'axe optique et A' l'intersection du plan image.

. O correspond au centre optique de la lentille convergente de distance focale $f' = \overline{OF'} > 0$.

. On écrira $\overline{OA} = p$ et $\overline{OA'} = p'$.

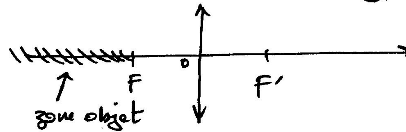


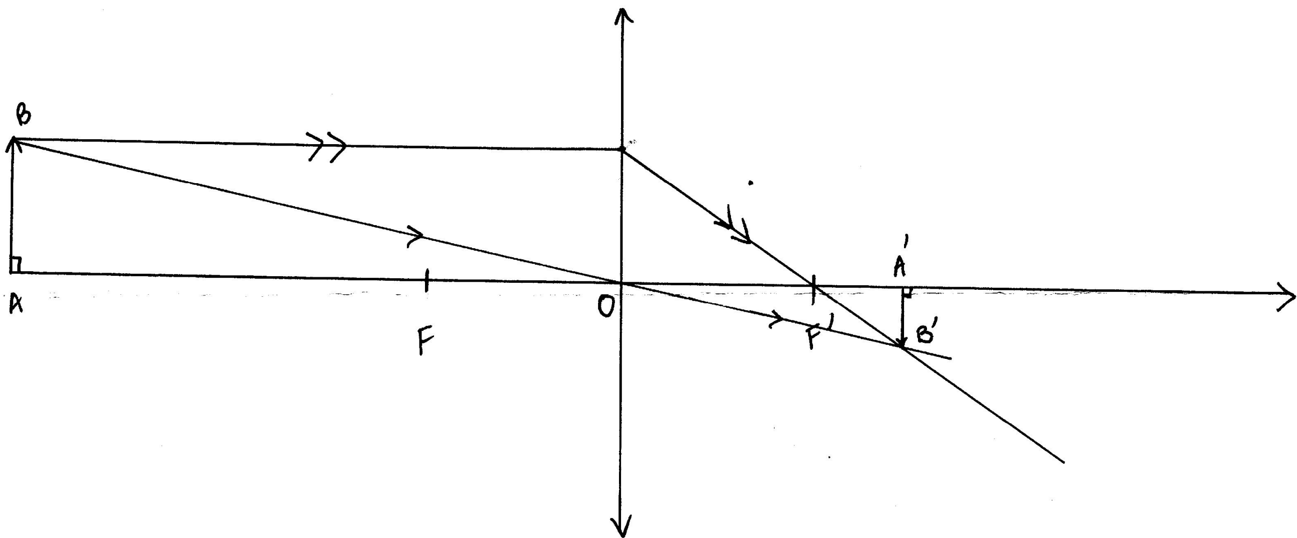

⊛ On souhaite obtenir une image réelle donc $p' > 0$

La relation de conjugaison avec origine au centre s'écrit $\frac{1}{p'} - \frac{1}{p} = \frac{1}{f'}$ (1)

Par conséquent $p' > 0 \Rightarrow \frac{1}{p'} > 0 \overset{(1)}{\Rightarrow} \frac{1}{p} + \frac{1}{f'} > 0 \Rightarrow \frac{1}{p} > -\frac{1}{f'} \Rightarrow$ $\boxed{p < -f'}$

L'objet se situe avant le foyer objet F :



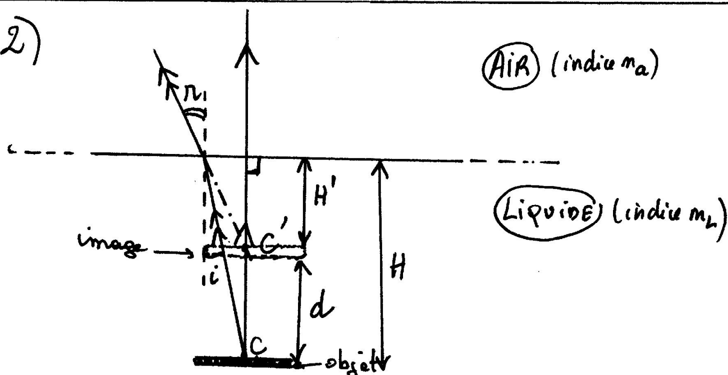

→→ un rayon parallèle à l'axe optique émerge en passant par le foyer image F'

→ un rayon passant par le centre optique O n'est pas dévié.

Par propriété de stigmatisme approché tout rayon incident issu de B émerge en passant par B'.

Par propriété d'aplanétisme approché A' est le projeté orthogonal de B' sur l'axe optique.

2)




AIR (indice $n_a$)

LIQUIDE (indice $n_L$)

• D'après la loi de Descartes de la réfraction : $n_L \sin(i) = n_a \sin(r)$.

• Comme le liquide est plus réfringent que l'air : $n_L > n_a$.

Ainsi $r > i$ et le rayon lumineux s'éloigne de la normale (en pointillés) à la sortie du dioptre.

Les deux rayons issus de C semblent après traversée du dioptre plan converger en C', image de C par le dioptre.
**C' est à l'intersection du prolongement des rayons transmis, il s'agit donc d'une image virtuelle.**

---

**3)** Quand l'objet est immergé dans le liquide, le dioptre plan liquide/air en donne une image virtuelle qui constitue un nouvel objet pour la lentille. A cause du phénomène de réfraction, l'objet pour la lentille n'apparaît pas situé au fond de l'éprouvette, mais plus haut. Il s'est donc rapproché de la lentille d'une distance d. Pour restaurer la mise au point sur l'écran solidaire de la lentille il faut retrouver la même position relative lentille/objet, c'est-à-dire élever l'ensemble lentille/écran d'une distance h égale à d.

D'après **la relation de conjugaison du dioptre plan dans les conditions de Gauss** (faibles incidences) et le schéma de la question 2) : $\frac{H'}{H} = \frac{n_a}{n_L}$

Or H-H'=d=h d'où $\frac{H-h}{H} = \frac{n_a}{n_L}$ soit $\boxed{\boldsymbol{h = \left(\frac{n_L - n_a}{n_L}\right).H}}$

En prenant H=20cm, $n_a = 1$ et $n_L = 1{,}33$ il vient : $\mathbf{h} = \left(\frac{1{,}33-1}{1{,}33}\right).20 \approx \frac{1}{4}20 = \mathbf{5cm.}$

---

**4)** On reprend l'expression précédente mais cette fois ci le déplacement h est connu et l'on cherche à déterminer l'indice du liquide $n_L$ :

$$\boxed{\boldsymbol{n_L = \frac{n_a.H}{H-h}}}$$

En prenant H=20cm, $n_a = 1$ et h=8cm il vient : $\boldsymbol{n_L} = \frac{20}{20-8} = \frac{5}{3} \approx \mathbf{1,7.}$

---

## EXERCICE 2 : Télescopes

1] . $A_\infty B_\infty \xrightarrow{M_1} A_1B_1 \xrightarrow{M_2} A'B'$

$A_1 = F_1'$ ; $A' = S_1$

⊛ $\gamma_2 = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{A_1B_1}} = k$ ($A'B'$ est k fois plus grande et droite par rapport à $A_1B_1$)

$\gamma_2 = -\frac{\overline{S_2A'}}{\overline{S_2A_1}} = -\frac{\overline{S_2S_1}}{\overline{S_2F_1'}}$ avec $\begin{cases} \overline{S_2F_1'} = \overline{S_2S_1} + \overline{S_1F_1'} = \overline{S_2S_1} + \frac{\overline{S_1C_1}}{2} \\ \Rightarrow \overline{S_2F_1'} = \overline{S_2S_1} + \frac{R_1}{2} \end{cases}$

d'où $\gamma_2 \left(\overline{S_2S_1} + \frac{R_1}{2}\right) = -\overline{S_2S_1} \Rightarrow \boxed{\overline{S_2S_1} = \frac{-\gamma_2 R_1}{2(\gamma_2+1)} = \frac{-kR_1}{2(k+1)}}$

AN : $\overline{S_2S_1} = -\frac{3\times(-16)}{2(3+1)} = 6\,cm$

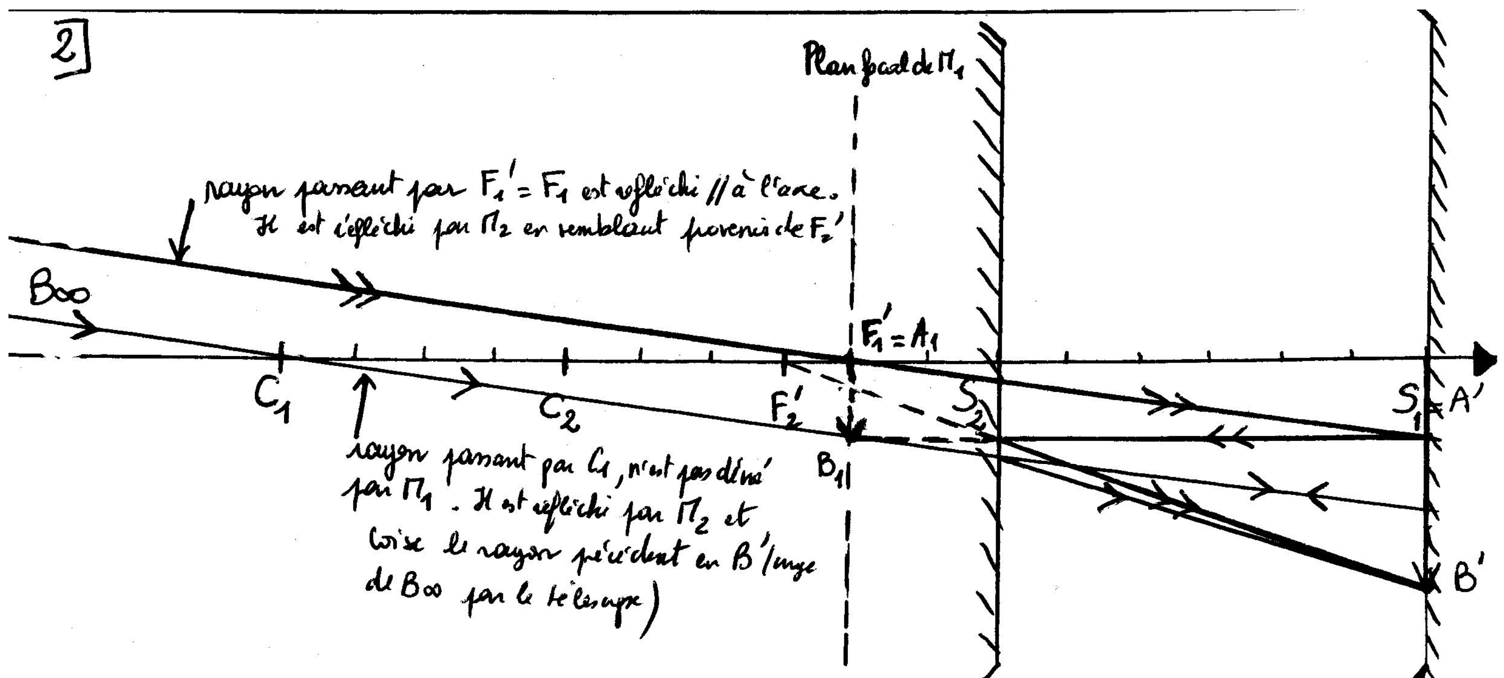
---

⊛ $\frac{1}{\overline{S_2A'}} + \frac{1}{\overline{S_2A_1}} = \frac{2}{\overline{S_2C_2}} = \frac{2}{R_2}$ soit $\frac{1}{\overline{S_2S_1}} + \frac{1}{\overline{S_2F_1'}} = \frac{2}{R_2}$

$\Rightarrow \boxed{R_2 = 2\frac{\overline{S_2S_1}\cdot\overline{S_2F_1'}}{\overline{S_2S_1} + \overline{S_2F_1'}}}$ avec $\begin{cases} \overline{S_2S_1} = 6\,cm \\ \overline{S_2F_1'} = \overline{S_2S_1} + \frac{R_1}{2} = 6-8 = -2\,cm \end{cases}$

AN : $R_2 = 2\times\frac{6\times(-2)}{6-2} = -6\,cm$

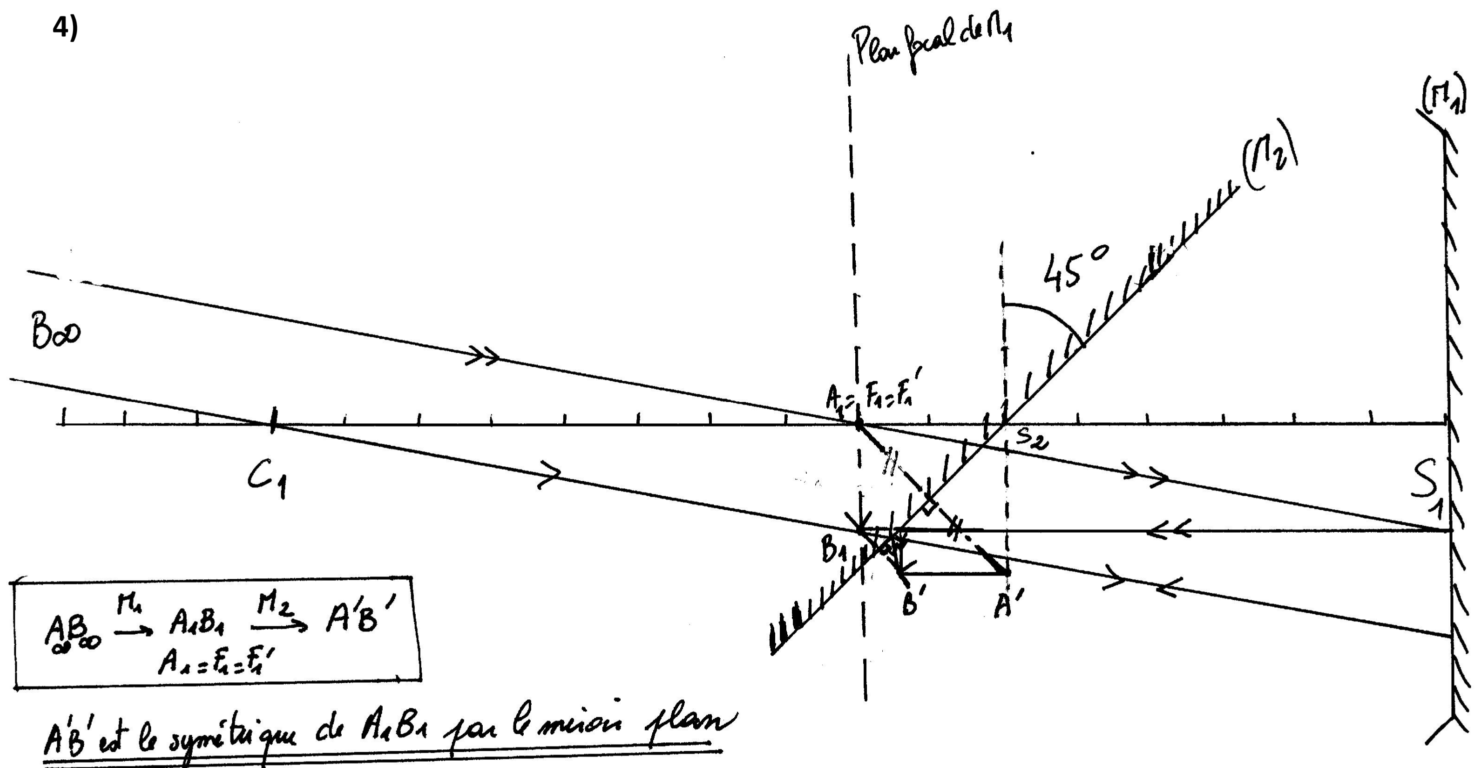
---



3) L'image intermédiaire $\boldsymbol{A_1B_1}$ correspond à l'intersection du prolongement des rayons réfléchis par $M_1$ : il s'agit d'une **image virtuelle**. L'image finale $\boldsymbol{A'B'}$ correspond à l'intersection des rayons réfléchis par $M_2$ : il s'agit d'une **image réelle**. Ces deux images sont donc de nature différente.

---

**4)**




---

**5)** Comme l'image finale $A'B'$ est symétrique de l'image intermédiaire $A_1B_1$ par le miroir plan incliné de 45° par rapport à l'axe optique, la distance de $A'B'$ à l'axe optique est la même que celle de $A_1B_1$ au sommet du miroir plan soit **2 cm.**

Comme dans le cas du télescope de Cassegrain, l'image finale $A'B'$ correspond à l'intersection des rayons réfléchis par $M_2$ : il s'agit d'une **image réelle.**

---